



PATENT
3811-0134P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: LEE, Sang Kyun et al. Conf.: UNASSIGNED
Appl. No.: 10/734,179 Group: UNASSIGNED
Filed: December 15, 2003 Examiner: UNASSIGNED
For: A SILOXANE-BASED RESIN CONTAINING
GERMANIUM AND AN INTERLAYER INSULATING
FILM FOR A SEMICONDUCTOR DEVICE USING
THE SAME

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

March 15, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
KOREA	10-2003-0047731	July 14, 2003

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
Joseph A. Kolasch, #22,463

JAK/Jdn
3811-0134P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment(s)

Appl. No. 10/734,179

Filed: 12-15-03

Inventor: Sang Kyun Lee et al
Birn, Stewart, Kolesch & Birch,
LLP
Tel. 703 205 8000

Atty. Pocket No.
3811-0134P



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0047731
Application Number

출원년월일 : 2003년 07월 14일
Date of Application JUL 14, 2003

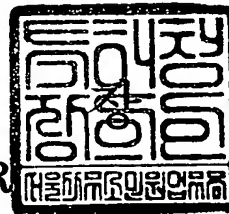
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 11 월 12 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.07.14
【발명의 명칭】	게르마늄을 포함하는 실록산계 수지 및 이를 이용한 반도체 층간 절연막 형성 방법
【발명의 영문명칭】	Siloxane-based Resin containing Germanium and Method of Semiconductor Interlayer Insulating Film Using the Same
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	김학제
【대리인코드】	9-1998-000041-0
【포괄위임등록번호】	2000-033491-4
【대리인】	
【성명】	문혜정
【대리인코드】	9-1998-000192-1
【포괄위임등록번호】	2000-033492-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이상균
【성명의 영문표기】	LEE, Sang Kyun
【주민등록번호】	640303-1066920
【우편번호】	463-020
【주소】	경기도 성남시 분당구 수내동 양지마을 한양아파트 518동 1005호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	선종백
【성명의 영문표기】	SEON, Jong Baek
【주민등록번호】	750306-1117118

【우편번호】 449-712
【주소】 경기도 용인시 기흥읍 삼성종합기술원 기술사 A동 301호
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
김학제 (인) 대리인
문혜정 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	5 면	5,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	10 항	429,000 원
【합계】		463,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 게르마늄을 포함하는 실록산계 수지 및 이를 이용한 반도체 층간 절연막에 관한 것으로, 보다 상세하게는 새로운 구조의 실록산계 수지 조성물을 제공하고, 이를 이용하여 반도체 층간 절연막을 제조하여, 기계적 물성 및 저유전 특성이 우수한 반도체 층간 절연막을 제공할 수 있다.

【색인어】

실록산계 수지, 게르마늄, 반도체 층간 절연막, 저유전, 경도, 모듈러스

【명세서】

【발명의 명칭】

게르마늄을 포함하는 실록산계 수지 및 이를 이용한 반도체 층간 절연막 형성 방법
 {Siloxane-based Resin containing Germanium and Method of Semiconductor Interlayer
 Insulating Film Using the Same}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 게르마늄을 포함하는 실록산계 수지 및 이를 이용한 반도체 층간 절연막의 형성방법에 관한 것이다.
- <2> 반도체의 집적도가 증가함에 따라 소자의 성능은 배선 속도에 좌우되며 배선에서의 저항과 커패시티를 적게하기 위해서는 층간 절연막의 축적용량을 낮추는 것이 요구된다. 구체적으로는 미국특허 제 3,615,272, 4,399,266, 4,756,977 및 4,999,397에서는 기존의 화학적 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition)을 이용한 유전율 4.00의 SiO₂ 대신에 SOD(Spin on Deposition)이 가능한 유전율 2.5~3.1 정도의 폴리실세스퀴옥산(Polysilsesquioxane)을 사용하였으며, 이 경우 좋은 평탄화 특성으로 인해 스핀코팅방법을 적용하는 것도 가능하다.
- <3> 상기 하이드로겐 실세스퀴옥산 및 이의 제조방법은 본 기술 분야에 공지되어 있다. 예를 들면 미국특허 제 3,615,272호에는 벤젠술폰산 수화물 가수분해 매개물 중에서 트리클로로실란을 가수분해한 후, 수지를 물 또는 수성황산으로 세척하는 단계를 포함하는 공정에 의해 근본적으로 완전히 축합된 하이드로겐 수지의 제조방법이 개시되어 있다. 또한 미국특허 제

5,010,159호에는 아릴술폰산 수화물 가수분해 매개물 중에서 하이드로 실란을 가수분해하여 수지를 형성하고 나서, 이 수지를 중화제와 접촉시키는 단계를 포함하는 방법이 개시되어 있다. 미국특허 제 6,232,424에서는 모노머로 테트라알콕시실란(tetraalkoxysilane), 유기실란(organosilane) 및 유기트리알콕시실란(organotrialkoxysilane)을 사용하여 물과 촉매를 이용하여 가수분해, 축합반응시켜 용액 안정성(solution stability)이 뛰어나고 잘 녹는 실리콘 수지(silicon resin) 조성물 및 이의 제조방법을 개시하였다. 미국특허 제 6,000,339에서는 산소 플라즈마에 대한 저항성 및 물성의 개선 그리고 두꺼운 박막형성을 위하여 알콕시실란(alkoxysilane), 불소가 함유된 알콕시실란 (fluorine-containing alkoxysilane), 알킬알콕시실란(alkylalkoxysilane) 중에 선택된 모노머와 티타늄(Ti) 또는 지르코늄(Zr) 알콕사이드(alkoxide) 화합물을 물과 촉매를 이용하여 반응시킨 실리카계(silica-based) 화합물을 개시하였다. 미국특허 제 5,853,808에서는 박막에서 SiO₂의 함량을 높이기 위하여 유기실란(organosilane)의 β 위치에 다른 원소 또는 반응성기 (reactive group)가 치환된 화합물을 이용하여 생성한 실록산(siloxane), 실세스퀴옥산(silsesquioxane)계 폴리머 및 이를 이용한 박막 조성물을 개시하였다. 유럽특허 제 0 997 497 A1에서는 여러 가지 모노알콕시실란(monoalkoxysilanes), 디알콕시실란(dialkoxysilanes), 트리알콕시실란(trialkoxysilanes), 테트라알콕시실란(tetraalkoxysilanes) 및 트리알콕시실란 다이머(trialkoxysilane dimers)등의 알콕시실란(alkoxysilane) 화합물들의 조합에 의한 가수분해 및 축합 반응의 조성물을 박막 절연막으로 사용됨을 개시하였다.

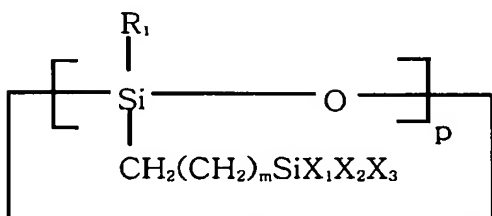
【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<4> 본 발명은 상기와 같은 종래기술을 보다 발전시킨 것으로, 기계적 물성, 열안정성, 균열에 대한 저항성 및 저유전 성질이 우수한 실록산계 수지를 제공하고, 이를 반도체 층간 절연막의 형성에 적용하여 저유전성 반도체 층간 절연막을 제조하는 방법을 제공함을 목적으로 하는데, 실록산계 레진의 유전율 저하 없이 기계적 물성 향상을 위해 졸-겔 중합이 가능한 게르마늄을 포함한 모노머를 도입하였다. 게르마늄 모노머의 경우 실록산계에 비해 밀도가 두 배 정도이므로 기계적 물성 향상을 제공할 수 있다.

<5> 즉, 본 발명은 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 하기 화학식 1 및 화학식 2의 모노머를 유기용매 하에서 산 또는 염기 촉매와 물을 이용하여 가수분해 반응 및 축합 반응시켜 제조하는 실록산계 수지에 관한 것이다.

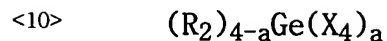
<6> [화학식 1]

<7>



<8> 상기식에서 R_1 은 수소원자, C1~C3 알킬기(alkyl group) 또는 C6~C15의 알릴기(aryl group)이고, X_1 , X_2 및 X_3 는 각각 독립적으로 C1~C3의 알킬기, C1~C10의 알콕시기(alkoxy group), 또는 할로젠 원자이며, p 는 3~8의 정수이고, m 은 0~10의 정수이며 상기 X_1 , X_2 및 X_3 중 적어도 하나는 가수분해 가능한 작용기이다.

<9> [화학식 2]



<11> 상기식에서 R_2 는 수소원자, C1~C3 알킬기(alkyl group) 또는 C6~C15의 알릴기(aryl group)이고, X_4 는 C1~C3의 알킬기, C1~C10의 알콕시기(alkoxy group), 또는 할로젠 원자이고, a 는 1~4의 정수이다.

<12> 본 발명의 다른 측면은 상기 실록산계 수지를 유기용매에 녹여서 실리콘 기판 위에 코팅한 후, 열 경화시켜 제조되는 반도체 층간 절연막의 형성방법에 관한 것이다.

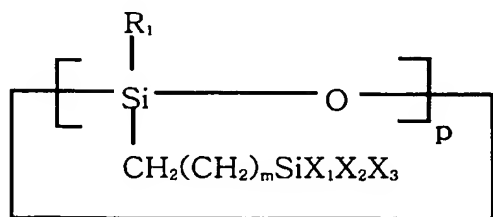
<13> 본 발명의 또 다른 측면은 상기 실록산계 수지로 이루어진 반도체 층간 절연막에 관한 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<14> 이하에서 본 발명에 대하여 보다 상세하게 설명한다.

<15> 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 환형(cyclic)구조를 가지는 실록산계 모노머와 하기 화학식 2로 표시되는 게르마늄 화합물을 축합 중합하여 기계적 물성이 뛰어나고 유전율이 3.0이하이며 용해도가 우수한 실록산계 수지를 제공한다.

<16> 【화학식 1】



<17> 상기 식에서 R_1 수소원자, C1~C3 알킬기(alkyl group) 또는 C6~C15의 알릴기(aryl group)이고, X_1 , X_2 및 X_3 는 각각 독립적으로 C1~C3의 알킬기, C1~C10의 알콕시기(alkoxy group), 또는 할로젠 원자로서, p 는 3~8의 정수이고, m 은 0~10의 정수이며 상기 X_1 , X_2 및 X_3 중 적어도 하나는 가수분해 가능한 작용기이다.

<18> 【화학식 2】



<19> 상기식에서 R_2 는 수소원자, C1~C3 알킬기(alkyl group) 또는 C6~C15의 알릴기(aryl group)이고, X_4 는 C1~C3의 알킬기, C1~C10의 알콕시기(alkoxy group), 또는 할로젠 원자이고, a 는 1~4의 정수이다.

<20> 상기 실록산계 수지 제조시 사용되는 화학식 1의 모노머에 대한 화학식 2의 모노머의 몰(mol) 비는 1 : 99 ~ 99 : 1의 범위로 한다.

<21> 상기 실록산계 수지 제조시 사용되는 산 또는 염기 촉매는 염산 (hydrochloric acid), 질산(nitric acid), 벤젠 술폰산(benzene sulfonic acid), 옥살릭산(oxalic acid), 포믹산(formic acid), 수산화칼륨(potassium hydroxide), 수산화나트륨(sodium hydroxide), 트리에틸아민(triethylamine), 탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate), 피리딘(pyridine)등을 사용할 수 있다. 상기 촉매는 모노머에 대한 촉매의 몰비가 1:0.00001~1:10가 되는 범위에서 사용한다.

<22> 상기 가수분해 및 축합 반응에서 사용되는 물은 모노머에 대한 물의 몰(mol) 비가 1:1~1:100가 되는 범위에서 사용된다.

<23> 또한 실록산계 수지 제조시 유기용매로 헥산(hexane)등의 탄화수소 용매 (aliphatic hydrocarbon solvent), 아니솔(anisol), 메시틸렌(mesitylene) 및 자일렌(xylene)을 포함하는 방향족계 탄화수소 용매(aromatic hydrocarbon solvent); 메틸 이소부틸 케톤(methyl isobutyl ketone), 1-메틸-2-피롤리디논(1-methyl-2-pyrrolidinone) 및 아세톤(acetone)을 포함하는 케톤계 용매(ketone-based solvent); 시클로헥사논(cyclohexanone), 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 및 이소프로필 에테르(isopropyl ether)를 포함하는 에테르계 용매(ether-based solvent); 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 부틸 아세테이트(butyl acetate) 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate)를 포함하는 아세테이트계 용매(acetate-based solvent); 이소프로필 알코올 (isopropyl alcohol), 부틸 알코올(butyl alcohol)을 포함하는 알코올계 용매 (alcohol-based solvent), 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide) 및 디메틸포름아미드(dimethylformamide)를 포함하는 아미드계 용매; 실리콘계 용매(silicon-based solvent); 또는 이들 중 일종 이상의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

<24> 축합 반응에서 온도는 0~200℃ 범위이며, 반응 시간은 0.1~100 시간이 바람직하다.

<25> 상기에서 제조된 실록산계 수지는 분자량이 3,000~300,000의 범위가 되는 것이 바람직하다.

<26> 본 발명에서는 상기의 실록산계 수지를 용매에 녹여서 기판 위에 코팅한 후, 경화시켜 반도체 층간 절연막을 제조하는 방법을 제공한다. 이렇게 제조된 박막은 유전율 3.0이하의 저 유전율 특성을 나타내며, 기계적 특성 및 내열성이 우수하다.

- <27> 이를 보다 상세하게 설명하면, 용매에 용해된 실록산계 수지를 용매에 녹여서 기판 위에 코팅한 후 주위 환경에 노출시키는 것과 같은 단순 공기 건조법, 경화 공정의 초기 단계에서 진공을 적용하거나 200℃ 이하에서 약하게 가열하는 법과 같은 증발에 적합한 수단을 적용한다.
- <28> 실록산계 수지를 기판에 도포시킨 후, 이 막을 1~150분 동안 150℃ 내지 600℃, 바람직 하게는 200℃ 내지 450℃의 온도로 열 경화시켜 균열이 없는 불용성 피막을 형성시킨다. 균열이 없는 피막이란 1000배율의 광학 현미경으로 관찰할 때, 육안으로 볼 수 있는 임의의 균열이 관찰되지 않는 피막을 뜻하며, 불용성 피막이란 실록산계 조성물을 침착시켜 막을 형성시키는 용매 또는 수지를 도포시키기에 유용한 것으로 기술된 용매에 본질적으로 용해되지 않는 피막 을 말한다.
- <29> 상기 반도체 층간 절연막의 제조시 기공형성 물질을 혼합하여 박막에 미세 기공을 형성 하는 경우 유전율이 2.5이하까지 조절된 저유전율 박막을 제조할 수 있다. 이러한 목적으로 기 공형성 물질이 혼합된 경우 기공형성 물질의 분해온도 이상으로 박막을 가열하여 기공형성 물 질을 분해시키는 과정을 거쳐야 한다.
- <30> 이러한 기공형성 물질로는 구체적으로 사이크로덱스트린(cyclodextrin) 및 그의 유도체, 폴리카프로락톤(polycaprolactone) 및 그의 유도체 등을 예로 들 수 있으며, 이에 한정되지 않 고 종래에 기공형성물질로 적용 가능한 것으로 알려진 모든 물질을 사용할 수 있다. 기공형성 물질이 첨가되는 경우 그 비율은 실록산계 수지 고형분에 대해 1~70 중량%가 되도록 혼합된다
- <31> 상기 절연막 제조과정에서 유기용매로 헥산(hexane)을 포함하는 지방족 탄화수소 용매 (aliphatic hydrocarbon solvent), 아니솔(anisol), 메시틸렌 (mesitylene) 및 자일렌(xylene) 을 포함하는 방향족계 탄화수소 용매(aromatic hydrocarbon solvent); 메틸 이소부틸 케톤

(methyl isobutyl ketone), 1-메틸-2-피롤리디논 (1-methyl-2-pyrrolidinone) 및 아세톤 (acetone)을 포함하는 케톤계 용매(ketone-based solvent); 시클로헥산온(cyclohexanone), 테트라히드로퓨란 (tetrahydrofuran) 및 이소프로필 에테르(isopropyl ether)를 포함하는 에테르계 용매(ether-based solvent); 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 부틸 아세테이트 (butyl acetate) 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate)를 포함하는 아세테이트계 용매(acetate-based solvent), 이소프로필 알코올 (isopropyl alcohol), 부틸 알코올(butyl alcohol)을 포함하는 알코올계 용매(alcohol-based solvent); 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide) 및 디메틸포름아미드(dimethylformamide)를 포함하는 아미드계 용매; 실리콘계 용매(silicon-based solvent) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

<32> 용매는 실록산계 수지를 기판에 도포하기 위해 요구되는 농도까지 충분한 양이 존재하여야 하는데, 바람직하게는 코팅용 조성물 중 실록산계 수지와 기공형성 물질을 포함하는 고형분 무게가 유기 용매에 대하여 50~70 중량%의 범위가 되도록 하는 것이 좋다. 상기 고형분의 함량이 70 중량%를 초과하는 경우 실록산계 수지가 용매에 완전히 녹지 않으며, 50 중량% 미만인 경우는 박막이 1000Å 이하로 얇게 형성되는 문제점이 있다.

<33> 기판위에 실록산계 수지를 도포하기 위한 방법은 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(deep coating), 분무코팅(spray coating), 흐름코팅(flow coating) 또는 스크린 인쇄(screen printing)등이 포함되지만, 이에 제한되지 않는다. 가장 바람직한 도포 방법은 스핀코팅이다.

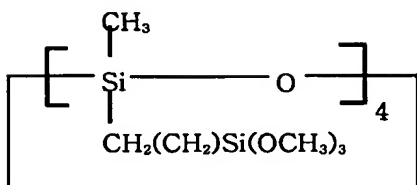
<34> 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다.

<35> 실시예 1 : 모노머 합성

<36> 실시예 1-1 : 환형 구조의 실록산계 모노머 (A)합성

<37> 모노머(A)

<38>



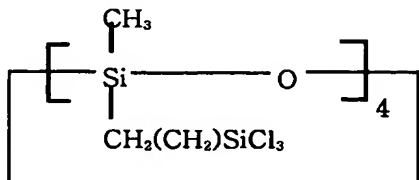
<39> 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산

(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane) 29.014mmol(10.0g)과 자일렌 용액에 녹아있는 플레티늄(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 화합물

(platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex(solution in xylenes))

0.164g 을 플라스크에 투입한 후, 디에틸 에테르 300ml를 넣어 희석시키고, 반응 용기를 -78℃로 낮춘 후, 트리클로로실란 127.66mmol(17.29g)을 서서히 가한 후, 반응온도를 서서히 상온까지 온도를 올렸다. 이후 상온에서 40시간 반응을 진행시키고, 0.1토르(torr) 정도의 감압하에서 휘발성 물질을 제거하였다. 여기에 헥산 100ml을 가하고, 1시간 교반 후 셀라이트(celite)를 통해 필터링하여, 용액을 얻고, 이 용액을 다시 0.1토르(torr) 정도의 감압하에서 헥산을 제거하여 하기 액체 화합물을 제조하였다.

<40>



<41> 이 화합물 11.28mmol(10.0g)을 테트라히드로퓨란 500ml로 희석시키고, 트리에틸아민 136.71mmol(13.83g)을 첨가했다. 다음으로 반응온도를 -78°C 로 낮추고, 메틸 알콜 136.71mmol(4.38g)을 서서히 가한 후, 반응온도를 서서히 상온까지 올렸다. 상온에서 15시간 반응을 진행시킨 후, 셀라이트(celite)를 통해 필터링하고, 0.1토르(torr) 정도의 감압하에서 휘발성 물질을 제거한다. 여기에 헥산 100ml을 가하고, 1시간 교반한 후, 셀라이트(celite)를 통해 필터링하고, 활성탄(activated carbon) 5g을 넣고 10시간 동안 교반 한 후, 셀라이트(celite)를 통해 필터링하고, 이 용액을 0.1토르(torr) 정도의 감압하에서 헥산을 제거하여, 아래의 무색의 액체 모노머 (A)를 제조하였다. 합성된 모노머를 CDCl_3 에 녹여 NMR 측정한 결과는 아래와 같다.

<42> ^1H NMR(300MHz) data ; δ 0.09(s, 12H, $4\times\text{CH}_3$),

<43> 0.52~0.64(m, 16H, $4\times\text{CH}_2\text{CH}_2^-$),

<44> 3.58(s, 36H, $4\times[\text{OCH}_3]_3$)

<45> 실시예 1-2 : 게르마늄계 모노머 (B) 합성

<46> 모노머 (B)

<47> $\text{CH}_3\text{Ge}(\text{OCH}_3)_3$

<48> 트리클로로메틸게르마늄 0.1mol(19.3g)을 플라스크에 투입한 후, 테트라히드로퓨란 100ml를 넣어 희석시키고, 반응 용기를 0°C 로 낮춘 후, 트리에틸아민 0.35mol(35.35g)을 첨가하였다. 다음으로 메틸알콜 0.35mol(11.2g)을 서서히 가한 후, 반응온도를 서서히 상온까지 올렸다. 상온에서 15시간 반응을 진행시킨 후, 셀라이트(celite)를 통해 필터링하고, 0.1토르(torr) 정도의 감압하에서 휘발성 물질을 제거했다. 여기에 헥산 100ml을 가하고, 1시간 교반

한 후, 셀라이트(celite)를 통해 필터링하고, 이 용액을 0.1토르(torr) 정도의 감압하에서 헥산을 제거하여, 얻은 무색의 액체를 단순증류(simple distillation)하여 아래의 무색의 액체 모노머 (B)를 제조하였다. 합성된 모노머를 CDCl_3 에 녹여 NMR 측정한 결과는 아래와 같다.

<49> ^1H NMR(300MHz) data ; δ 3.6 (s, 3H)

<50> 실시예 1-3 : 게르마늄계 모노머 (C) 합성

<51> 모노머 (C)

<52> $\text{CH}_3\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$

<53> 실시예 1-2와 동일한 방법으로 합성하며, 단 메틸알코올 대신 에틸알코올을 사용하였다.

<54> ^1H NMR(300MHz) data ; δ 1.2(t, 6H, $3 \times \text{CH}_3$), δ 3.8(q, 9H, $3 \times \text{CH}_2$)

<55> 실시예 1-4 : 게르마늄계 모노머 (D) 합성

<56> 모노머 (D)

<57> $\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$

<58> 테트라클로로게르마늄 0.1mol(21.4g)을 플라스크에 투입한 후, 테트라히드로퓨란 100ml를 넣어 희석시키고, 반응 용기를 0℃로 낮춘 후, 트리에틸아민 0.45mol(45.45g)을 첨가한다. 다음으로 메틸알콜 0.45mol(14.4g)을 서서히 가한 후, 반응온도를 서서히 상온까지 올렸다. 상온에서 15시간 반응을 진행시킨 후, 셀라이트(celite)를 통해 필터링하고, 0.1토르(torr) 정도의 감압하에서 휘발성 물질을 제거한다. 여기에 헥산 100ml을 가하고, 1시간 교반한 후, 셀라이트(celite)를 통해 필터링하고, 이 용액을 0.1토르(torr) 정도의 감압하에서 헥산을 제거하여, 얻은 무색의 액체를 단순증류(simple distillation)하여 아래의 무색의 액체 모노머 (D)를 제조했다. 합성된 모노머를 CDCl_3 에 녹여 NMR 측정한 결과는 아래와 같다.

<59> ^1H NMR(300MHz) data ; δ 1.2(t, 8H, $4 \times \text{CH}_3$), δ 3.8(q, 12H, $4 \times \text{CH}_2$),

<60> 실시예 2 : 매트릭스 (Matrix) 수지 합성

<61> 환형(Cyclic)구조를 가지는 실록산계 모노머 (A)와 게르마늄계 모노머 (B), (C) 및 (D) 중 하나의 모노머를 플라스크에 넣고, 총 넣어 준 모노머의 15배 정도의 테트라히드로푸란을 넣어 모노머를 희석시킨 후, 플라스크의 내부 온도를 -78°C 까지 내렸다. -78°C 에서 70°C 로 서서히 올렸다. 이후 70°C 에서 반응을 20시간 진행시켰다. 반응용액을 분별 깔대기에 옮긴 후, 최초 넣어 준 테트라히드로푸란과 동일한 양의 디에틸에테르와 테트라히드로푸란을 첨가하고, 총 용매의 1/10배 가량의 물로 3회 씻어 준 다음, 감압 하에서 휘발성 물질을 제거하여 흰색 분말 형태의 중합체를 얻었다. 상기의 방법으로 얻은 중합체를 완전히 맑은 용액이 될 때까지 소량의 아세톤을 넣어 녹였다. 이 용액을 기공이 $0.2\mu\text{m}$ 인 필터를 이용하여 미세한 분말 및 기타 이물질을 제거하고, 맑은 용액부분만을 취한 후, 물을 서서히 첨가했다. 이때 생성된 흰색 분말과 용액부분(아세톤과 물의 혼합용액)을 분리한 후, $0\sim 20^\circ\text{C}$, 0.1토르(torr) 감압 하에서 10시간 동안 흰색 분말을 말려서 분별된 조성물을 얻었다. 각각의 전구체 합성에 사용된 모노머, 산 촉매, 물 및 얻은 수지 량은 하기의 표 1과 같다.

<62>

【표 1】

실록산계 수지	모노머 종류(mmol)				HCl(mmol)	H ₂ O(mmol)	얻은 수지량(g)
	모노머(A)	모노머(B)	모노머(C)	모노머(D)			
(a)	12.32	9.17			0.12	250	5.76
(b)	13.87	11.62			0.22	548	10.7
(c)	10.55	4.67			0.145	514	8.77
(d)	10.55		4.67		0.145	514	8.43
(e)	10.55			4.67	0.145	514	8.12
(f)	10.55			4.67	0.145	857	8.34
(g)	10.55			4.67	0.131	514	8.03
(h)	10.55			4.67	0.101	514	8.55
(i)	10.55			4.67	0.080	514	8.34
(j)	10.55			4.67	0.048	514	8.07

<63> 실시예 3: 박막두께 및 굴절을 측정

<64> 실시예 2에서 제조된 게르마늄을 포함하는 실록산계 수지에 기공형성 물질인 헵타키스 [2,3,6-트리-메톡시]-베타-사이클로덱스트린(heptakis[2,3,6-tri-O-methyl]- β -cyclodextrin)을 하기 표 2와 같은 무게분율(wt%)로 섞고, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate)에 전체 조성물이 용매에 대해 25무게분율(wt%) 되게 녹인 후, 혼합용액을 3000 RPM으로 30초간 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅을 했다. 그 후, 조성물이 코팅된 기판을 질소 분위기의 핫플레이트(hot plate)에서 100도에서 1분간 그리고 250도에서 1분간 가열하여 유기용매를 제거하였다. 그 후 진공 분위기에서 분당 3도씩 올려 420도까지 올린 후, 420도에서 1시간 소성시켜 제조한 박막의 두께(thickness) 및 굴절률(refractive index)을 측정하였다. 이때 박막의 두께는 프로파일러 (profilometer)를 이용하여 5회 측정하여 평균값을 취하고, 굴절율은 프리즘 커플러를 이용하여 5회 측정하여 평균값을 취하였다. 또한 두께 및 굴절을 균일도 (uniformity)는 웨이퍼의 5 지점을 측정하여 그 차이로 산출했다.

<65> 【표 2】

박막 조성물			두께(Å)	굴절율	굴절율 균일도(%)	두께 균일도(%)
실록산계 수지	수지(wt%)	기공형성물질(wt%)				
(a)	100	-	8995	1.3876	0.088	1.87
(a)	70	30	9846	1.3775	0.143	1.34
(b)	100	-	10254	1.3891	0.063	0.76
(b)	70	30	10457	1.4123	0.044	1.54
(c)	100	-	10334	1.4136	0.021	0.76
(c)	70	30	9765	1.3543	0.76	1.21
(d)	100	-	10923	1.4113	0.23	0.23
(d)	70	30	10654	1.3235	0.192	1.05
(e)	100	-	11129	1.3654	0.022	1.23
(e)	70	30	10537	1.3247	0.054	1.54
(f)	100	-	11587	1.3675	0.027	0.78
(f)	70	30	9976	1.3208	0.054	0.56
(g)	100	-	11034	1.3143	0.046	0.59
(g)	70	30	9861	1.3221	0.059	1.16
(h)	100	-	11738	1.3023	0.013	1.45
(h)	70	30	11587	1.3114	0.049	1.75
(i)	100	-	10987	1.4211	0.051	1.76
(i)	70	30	9398	1.4367	0.036	1.08
(j)	100	-	11456	1.4178	0.037	0.84
(j)	70	30	10324	1.3106	0.056	0.38

<66> 실시예 4 : 유전율(dielectric constant) 측정

<67> 제조된 다공성 박막의 유전율을 측정하기 위하여 보론(boron)으로 도핑된 P타입의 실리콘 웨이퍼(silicon wafer)위에 실리콘 열 산화막을 3000Å을 도포한 다음에 메탈 이베포레이터(metal evaporator)로 티타늄(titanium) 100Å, 알루미늄(aluminum) 박막 2000Å을 증착한 다음 실시예 4와 같은 방법으로 표 3의 조성으로 저유전 박막을 코팅한다. 이후에 전극지름이 1mm로 설계된 하드마스크(hard mask)를 이용하여 1mm지름을 가지는 원형의 알루미늄(aluminum) 박막 2000Å을 증착하여 MIM(metal-insulator-metal)구조의 유전율 측정용 저유전 박막을 완성한다. 이러한 박막을 Probe station(micromanipulator 6200 probe station)이

장착된 PRECISION LCR METER (HP4284A)를 이용하여 약 100 kHz의 주파수에서 정전용량 (capacitance)을 측정하였다. 유전율을 계산하기 위해서 박막의 두께를 프리즘 커플러로 측정하여 다음과 같은 계산식으로 유전율을 계산하였다.

<68>
$$k = C \times A / \epsilon_0 \times d$$

<69> k : 유전율 (dielectric ratio)

<70> C : 정전용량 (Capacitance)

<71> ϵ_0 : 진공의 유전 상수 (Dielectric constant)

<72> d : 저유전 박막의 두께

<73> A : 전극의 접촉 단면적

<74> 【표 3】

실록산계 수지	박막 조성물		유전율
	수지 (wt%)	기공형성물질 (wt%)	
(a)	100	—	2.56
(a)	70	30	2.21
(b)	100	—	2.76
(b)	70	30	2.32
(c)	100	—	2.72
(c)	70	30	2.34
(d)	100	—	2.67
(d)	70	30	2.24
(e)	100	—	2.68
(e)	70	30	2.23
(f)	100	—	2.72
(f)	70	30	2.21
(g)	100	—	2.79
(g)	70	30	2.24
(h)	100	—	2.80
(h)	70	30	2.25
(i)	100	—	2.83
(i)	70	30	2.31
(j)	100	—	2.86
(j)	70	30	2.21

<75> 실시예 5 : 경도(hardness)와 모듈러스(modulus) 측정

<76> 경도(hardness) 및 모듈러스(modulus) 측정은 실시예 4에서 제조된 박막을 MTS사의 나노 인덴터(nanoindenter) II를 이용하여 정량적으로 분석하였다. 또한 각 샘플에 대하여 신뢰도를 확신하기 위해 6 지점(point)을 압입(indent)하여 평균값으로부터 각각의 경도(hardness) 및 모듈러스(modulus)를 구하였다. 상기의 박막을 이용하여 나노인텐더로 압입개시 후, 압입깊이가 박막 전체 두께의 10% 압입이 이루어졌을 때 박막의 경도(hardness)와 모듈러스(modulus)를 구한 결과는 표 4와 같다. 이때 박막의 두께는 프리즘 커플러(prismcoupler)를 이용하여 측정한다.

<77> 【표 4】

박막 조성물			경도(GPa)	모듈러스(GPa)
실록산계 수지	수지(wt%)	기공형성물질(wt%)		
(a)	100	-	0.72	5.11
(a)	70	30	0.45	3.14
(b)	100	-	0.75	5.32
(b)	70	30	0.41	3.23
(c)	100	-	1.23	5.65
(c)	70	30	1.02	3.02
(d)	100	-	1.10	5.21
(d)	70	30	0.98	3.65
(e)	100	-	1.42	6.58
(e)	70	30	1.11	3.63
(f)	100	-	1.34	6.89
(f)	70	30	0.99	3.87
(g)	100	-	1.09	6.52
(g)	70	30	0.77	3.55
(h)	100	-	1.17	6.16
(h)	70	30	0.54	3.67
(i)	100	-	1.14	6.21
(i)	70	30	0.59	3.48
(j)	100	-	1.04	6.97
(j)	70	30	0.64	3.30

<78> 비교예 1 실록산계 수지합성

<79> 환형(Cyclic)구조를 가지는 실록산계 모노머 (A)와 메틸트리메톡시실란(methyl trimethoxysilane) 모노머(B')나 테트라에톡시실란 (tetraethoxysilane) 모노머(D') 중 하나를 플라스크에 넣고, 총 넣어 준 모노머의 15배 정도의 테트라히드로푸란을 넣어 모노머를 희석시킨 후, 플라스크의 내부 온도를 -78℃까지 내렸다가 70℃로 서서히 올렸다. 이후 70℃에서 반응을 20시간 진행시켰다. 반응용액을 분별 깔대기에 옮긴 후, 최초 넣어 준 테트라히드로푸란과 동일한 양의 디에틸에테르와 테트라히드로푸란을 첨가하고, 총 용매의 1/10배 가량의 물로 3회 씻어 준 다음, 감압 하에서 휘발성 물질을 제거하여 흰색 분말 형태의 중합체를 얻었다. 상기의 방법으로 얻은 중합체를 완전히 맑은 용액이 될 때까지 소량의 아세톤을 넣어 녹였다. 이 용액을 기공이 0.2μm인 필터를 이용하여 미세한 분말 및 기타 이물질을 제거하고, 맑은 용액부분만을 취한 후, 물을 서서히 첨가했다. 이때 생성된 흰색 분말과 용액부분(아세톤과 물의 혼합용액)을 분리한 후, 0~20℃, 0.1토르(torr) 감압 하에서 10시간 동안 흰색 분말을 말려서 분별된 조성물을 얻었다. 얻은 결과를 표 5에 나타내었다.

<80> 【표 5】

조성물	모노머 종류(mmol)			HCl(mmol)	H ₂ O(mmol)	얻은 수지량(g)
	모노머(A)	모노머(B)	모노머(C)			
(a`)	12.32	9.17		0.12	250	6.87
(b`)	13.87	11.62		0.22	548	8.84
(c`)	10.55	4.67		0.16	485	8.54
(d`)	10.55		4.67	0.145	514	7.89
(e`)	10.55		4.67	0.145	857	8.23
(f`)	10.55		4.67	0.131	514	8.98

<81> 비교예 2 유전율(dielectric constant) 측정

<82> 비교예 1 에서 합성된 레진을 실시예 3과 같은 방법으로 박막두께 및 굴절율을 측정한다. 실시예 4와 같은 방법으로 유전율(dielectric constant) 측정한 결과를 표 6에 나타내었다.

<83> 【표 6】

박막 조성물			유전율
실록산계 수지	수지(wt%)	기공형성물질(wt%)	
(a)	100	—	2.56
(a)	70	30	2.21
(b)	100	—	2.76
(b)	70	30	2.32
(c)	100	—	2.72
(c)	70	30	2.34
(e)	100	—	2.68
(e)	70	30	2.23
(f)	100	—	2.72
(f)	70	30	2.21
(g)	100	—	2.79
(g)	70	30	2.24
(a')	100	—	2.54
(a')	70	30	2.22
(b')	100	—	2.81
(b')	70	30	2.32
(c')	100	—	2.85
(c')	70	30	2.31
(d')	100	—	2.69
(d')	70	30	2.29
(e')	100	—	2.73
(e')	70	30	2.23
(f')	100	—	2.81
(f')	70	30	2.34

<84> 비교예 3 경도(hardness)와 모듈러스(modulus) 측정

<85> 비교예 1,2 에서 합성된 레진을 실시예 3과 같은 방법으로 박막두께 및 굴절율을 측정한다. 실시예 5와 같은 방법으로 경도(hardness)와 모듈러스(modulus)를 측정한 결과를 표 7에 나타내었다.

<86> 【표 7】

박막 조성물			경도(GPa)	모듈러스(GPa)
실록산계 수지	수지(wt%)	기공형성물질(wt%)		
(a)	100	—	0.72	5.11
(a)	70	30	0.45	3.14
(b)	100	—	0.75	5.32
(b)	70	30	0.41	3.23
(c)	100	—	1.23	5.65
(c)	70	30	1.02	3.02
(e)	100	—	1.42	6.58
(e)	70	30	1.11	3.63
(f)	100	—	1.34	6.89
(f)	70	30	0.99	3.89
(g)	100	—	1.09	6.52
(g)	70	30	0.77	3.55
(a ⁻)	100	—	0.51	4.21
(a ⁻)	70	30	0.31	3.84
(b ⁻)	100	—	0.59	4.67
(b ⁻)	70	30	0.34	3.54
(c ⁻)	100	—	0.98	5.44
(c ⁻)	70	30	0.82	3.54
(e ⁻)	100	—	1.12	6.12
(e ⁻)	70	30	0.43	2.99
(f ⁻)	100	—	1.09	6.23
(f ⁻)	70	30	0.68	3.35
(g ⁻)	100	—	0.87	6.18
(g ⁻)	70	30	0.43	3.27

<87> 상기 실시예와 비교예에서 보듯이 게르마늄을 포함한 실록산계 수지는 낮은 유전율을 가지면서도 상대적으로 높은 경도와 모듈러스를 나타낸다.

【발명의 효과】

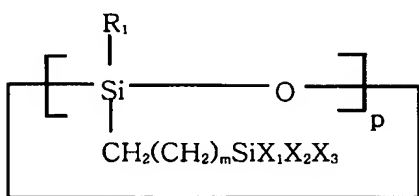
<88> 본 발명에 의해 기계적 물성이 우수하고, 열 안정성 및 균열에 대한 저항성이 있는 저유전 성질을 지니는 게르마늄을 포함하는 실록산계 수지를 반도체 층간 절연막의 형성에 적용하여 저유전성 반도체 층간 절연막을 제조할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

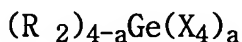
하기 화학식 1 및 화학식 2의 모노머를 유기 용매하에서 산 또는 염기 촉매와 물을 이용하여 가수분해 및 축합 반응시켜 제조되는 게르마늄(Germanium)을 포함하는 실록산계 수지.

[화학식 1]



상기 식에서 R₁은 수소원자, C1~C3 알킬기(alkyl group) 또는 C6~C15의 알릴기(aryl group)이고, X₁, X₂ 및 X₃ 는 각각 독립적으로 C1~C3의 알킬기, C1~C10의 알콕시기(alkoxy group), 또는 할로젠원자로서, p는 3~8의 정수이고, m은 0~10의 정수이며 상기 X₁, X₂ 및 X₃ 중 적어도 하나는 가수분해 가능한 작용기이다.

[화학식 2]



상기식에서 R₂는 수소원자, C1~C3 알킬기(alkyl group) 또는 C6~C15의 알릴기(aryl group)이고, X₄는 C1~C3의 알킬기, C1~C10의 알콕시기(alkoxy group), 또는 할로젠 원자이고, a는 1~4의 정수이다.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1의 모노머와 상기 화학식 2의 모노머의 몰비 1 : 99 ~ 99 : 1의 범위인 것을 특징으로 하는 실록산계 수지.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 수지의 중량평균 분자량이 3,000 ~ 300,000의 범위가 되는 것을 특징으로 하는 실록산계 수지.

【청구항 4】

상기 제 1항의 실록산계 수지를 유기용매에 녹여서 실리콘 기판 위에 코팅한 후, 열 경화시키는 단계를 포함하는 반도체 층간 절연막의 형성방법.

【청구항 5】

제 4항에 있어서, 상기 실록산계 수지 고형분 무게에 대해 1~70 중량% 함량으로 기공형 성물질을 혼합하는 것을 특징으로 하는 반도체 층간 절연막의 형성방법.

【청구항 6】

제 4항에 있어서, 상기에서 기공을 형성하는 물질은 사이클로덱스트린 (cyclodextrin), 폴리카프로락톤(polycaprolactone) 또는 그의 유도체인 것을 특징으로 하는 반도체 층간 절연막의 형성방법.

【청구항 7】

제 4항에 있어서, 실록산계 수지와 기공형성 물질을 포함하는 고형분 무게가 상기 유기용매에 대해 5~70 중량% 범위가 되도록 사용되는 것을 특징으로 하는 반도체 층간 절연막의 형성 방법.

【청구항 8】

제 4항에 있어서, 상기 열 경화 온도가 150~600℃인 조건에서 1 ~ 150분 동안 행하는 것을 특징으로 하는 반도체 층간 절연막의 형성방법.

【청구항 9】

제 1항에 의한 실록산계 수지로 이루어진 반도체 층간 절연막.

【청구항 10】

제 9항에 있어서, 기공 형성 물질에 의해 미세기공이 형성된 것을 특징으로 하는 반도체 층간 절연막.